

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-233975

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 33/16		7306-4H		
C 0 7 D 213/74		6701-4C		
239/48		7038-4C		
239/50		7038-4C		
251/52		7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-179100	(71) 出願人	590004671 インベリアル・ケミカル・インダストリー ズ・ビーエルシー IMPERIAL CHEMICAL I NDUSTRIES PLC イギリス国ロンドン市エスタブリュー1ピ ー・3ジエイエフ, ミルバンク, インベリ アル・ケミカル・ハウス (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)7月19日	(72) 発明者	ピーター グレゴリー イギリス国 ボールトン アーマデイル ロード 129
(31) 優先権主張番号	9 0 1 6 4 4 8 . 4	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外1名)
(32) 優先日	1990年7月26日		
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		

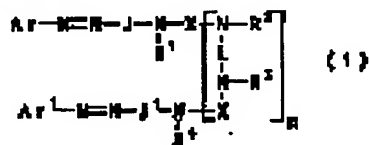
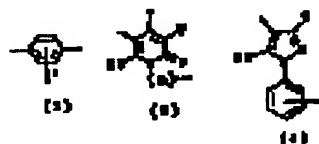
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陰イオン性アゾ化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 殊にインキジェット印刷に使用されるインキの着色成分として有用である、優れた耐水堅牢度および良好な耐光堅牢度を有する明るい黄色の色相を陰イオン性化合物、特に陰イオン性アゾ化合物。

【構成】 遊離酸の形で、式(1)を有する陰イオン性アゾ化合物



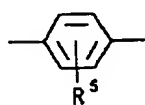
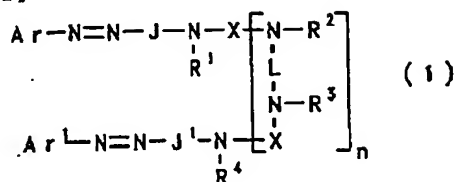
〔式中、Ar及びAr'は-COOH, -COSH, -SO₃Hなどの酸性置換基を有するフェニル基、Xはトリアジン環、ピリミジン環又はピリジン環よりなる=(西の基であり、J及びJ'は(2), (3), (4)のうちから選ばれる。〕

1

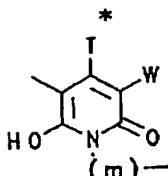
【特許請求の範囲】

【請求項1】 遊離酸の形で、式(1)：

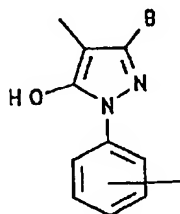
【化1】



(2)



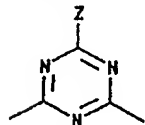
(3)



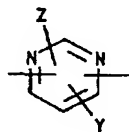
(4)

(式中、R⁵はそれぞれ独立にH原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、CN基、ウレイド基およびNHCO-R⁶基から選択されたものであり；R⁶はH原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基であり；Tはそれぞれ独立にアルキル基であり；Wはそれぞれ独立にH原子、CN基、CONR¹⁰R¹¹基、ピリジニウム基およびCOOH基であり；mはそれぞれ2～8個の炭素原子を有するアルキレン鎖であり；BはH原子、アルキル基またはCOOH基である)で示されるものであり；R¹、R²、R³、R⁴、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ独立にH原子、アルキル基または置換アルキル基であり；Lは2価の有機結合基であり；nは0または1であり；Xはそれぞれ独立に式(5)、(6)または(7)：

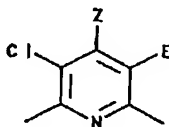
【化3】



(5)



(6)



(7)

(式中、ZはOR⁷基、SR⁷基またはNR⁸R⁹基であり；YはH原子、Cl原子、CN基またはZ基であり；EはCl原子またはCN基であり；R⁷、R⁸およびR⁹はそれぞれ独立にH原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基であるか、またはR⁸およびR⁹は結合される窒素原子と一緒に5員または6員の環を形成する]を有する陰イ

* [式中、ArおよびAr'は、それぞれ独立にアリール基または置換アリール基であり、この場合ArおよびAr'の少なくとも1個はCOOHおよびCOSHから選択された少なくとも1個の置換基を有し；JおよびJ'は、それぞれ独立に式(2)、(3)または(4)：

【化2】

オン性アゾ化合物、但し、(i)式(1)の化合物が-SO₃H基を有しない場合には、この化合物は-COOHおよび-COSHから選択された少なくとも2個の基を有し；かつ(ii)式(1)の化合物は、少なくとも-SO₃H基と同様に-COOHおよび-COSHから選択された多数の基を有するものとする。

【請求項2】 少なくとも-SO₃H基と同様に多数の-COOH基を有する、請求項1記載の化合物。

【請求項3】 -SO₃H基を有さずかつ少なくとも2個の-COOH基を有する、請求項1記載の化合物。

【請求項4】 少なくとも3個の-COOH基を有する、請求項3記載の化合物。

【請求項5】 ArおよびAr'の少なくとも1個が少なくとも1個の-COOH置換基を有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】 それぞれArおよびAr'が少なくとも1個の-COOH置換基を有する、請求項5記載の化合物。

【請求項7】 それぞれArおよびAr'が少なくとも2個の-COOH置換基を有する、請求項6記載の化合物。

【請求項8】 それぞれArおよびAr'がジカルボキシフェニル基である、請求項7記載の化合物。

【請求項9】 Xが式(5)の基であり、かつZが-NHC₂H₄OH基、-N(C₂H₄OH)₂基、-NH(C₆H₄-アルキル)基およびモルホリノ基から選択されている、請求項1から8までのいずれか1項に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インキ、殊にインキジェット印刷に使用されるインキの着色成分として有用で

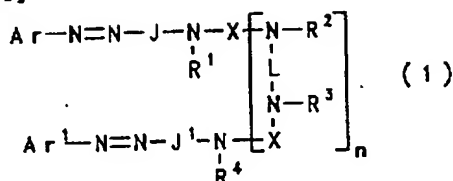
3

ある陰イオン性化合物、特に陰イオン性アゾ化合物に関する。

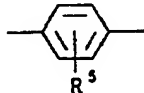
【0002】本発明によれば、遊離酸の形で、式(1)：

【0003】

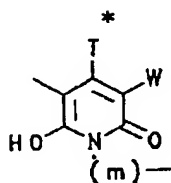
【化4】



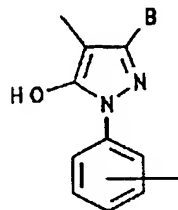
10



(2)



(3)

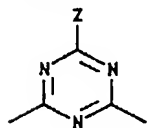


(4)

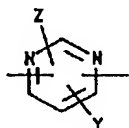
【0006】(式中、 R^5 はそれぞれ独立にH原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、CN基、ウレイド基および NHCOR^6 から選択されたものであり； R^6 はH原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基であり；Tはそれぞれ独立にアルキル基であり；Wはそれぞれ独立にH原子、CN基、 CONR^{10} 、 R^{11} 基、ピリジニウム基および COOH 基であり；mはそれぞれ2～8個の炭素原子を有するアルキレン鎖であり；BはH原子、アルキル基または COOH 基である)で示されるものであり； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立にH原子、アルキル基または置換アルキル基であり；Lは2価の有機結合基であり；nは0または1であり；Xはそれぞれ独立に式(5)、(6)または(7)：

【0007】

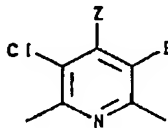
【化6】



(5)



(6)



(7)

【0008】(式中、Zは OR^7 基、 SR^7 基または NR^8 、 R^8 基であり；YはH原子、Cl原子、CN基またはZ基であり；EはCl原子またはCN基であり； R^7 、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立にH原子、アルケニル基、置

30

換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基であるか、または R^8 および R^9 は結合される窒素原子と一緒に5員または6員の環を形成する]で示される構造式を有する陰イオン性アゾ化合物が得られ、但し、(1)式(1)の化合物が $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有しない場合には、この化合物は $-\text{COOH}$ および $-\text{COSH}$ から選択された少なくとも2個の基を有し；かつ(1)式(1)の化合物は、少なくとも $-\text{SO}_3\text{H}$ 基と同様に $-\text{COOH}$ および $-\text{COSH}$ から選択された多数の基を有するものとする。

【0009】有利には、式(1)の化合物は、少なくとも $-\text{SO}_3\text{H}$ 基と同様に多数の $-\text{COOH}$ 基を有し、式(1)の化合物が $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有しない場合には、この化合物は、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個の $-\text{COOH}$ 基を有する。

【0010】有利には、 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{J}$ および $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{J}'$ は、式(1)の化合物が黄色であるようなものである。また、有利には、式(1)の化合物は、セルロース反応性基を有しない。

【0011】基ArおよびAr'は、有利に独立にナフチル基、置換ナフチル基、フェニル基および置換フェニル基、殊にフェニル基および置換フェニル基から選択されたものである。ArおよびAr'上の場合による置換基は、有利にアルキル基、殊に $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルキル基；置換 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルキル基；アルコキシ基、殊に $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルコキシ基； $-\text{SO}_3\text{H}$ 基； $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基； $-\text{COSH}$ 基； $-\text{OH}$ 基； $-\text{CO}_2\text{H}$ 基；ハロゲン原子、殊にCl原子またはBr原子から選択されたものである。

50

特に有利には、ArおよびAr'が置換されている場合には、置換基は、独立にCO₂H、COSHおよびSO₃H、殊にCO₂Hから選択されたものである。殊に好ましい構造の場合には、ArおよびAr'の少なくとも1個は、少なくとも1個の-COOH置換基を有するが、しかしより一層好ましくは、それぞれArおよびAr'は、少なくとも1個の-COOH置換基およびより詳細には、例えばジカルボキシフェニル基の場合と同様に少なくとも2個の-COOH置換基を有する。

【0012】それぞれR⁵は、有利に独立にH原子、C₁~C₄-アルキル基、置換C₁~C₄-アルキル基、C₁~C₄-アルコキシ基、C₁原子、CN基、Br原子、ウレイド基またはNHCO⁶基、特にH原子、C₁~C₄-アルキル基、C₁~C₄-アルコキシ基、ウレイド基またはNHCO(C₁~C₄-アルキル)基、殊にH原子、メチル基、メトキシ基またはウレイド基から選択されたものである。それぞれR⁵は、有利に同じ環に結合したアゾ基に対してオルト位にある。

【0013】R⁶は、有利にH原子、C₁~C₄-アルキル基、フェニル基または(CH₂)₁~(CH₂)₄-フェニル基であり、これら全ての基は、置換されていないかまたは置換されている。R⁶は、特にC₁~C₄-アルキル基である。

【0014】それぞれTは、有利に独立にC₁~C₆-アルキル基、殊にC₁~C₄-アルキル基である。

【0015】式(3)中に存在する基(m)は、分子鎖状アルキレン基であるか、または有利に直鎖状アルキレン基である。

【0016】Bは有利にH原子である。

【0017】Xが式(6)を有する場合には、有利にZは、環中の2個の窒素原子の間の炭素原子に結合し、Yは、Zに対してパラ位にある。それぞれXは、独立に有利に式(5)を有する。

【0018】Zは、有利にNR⁵R⁶基、殊にNHC₂H₄OH基、N(C₂H₄OH)基、モルホリノ基、NH(C₁~C₆-アルキル)基、NH-(CH₂)₂-CO₂H基、NHCH₂C₆H₄CO₂H基、モノもしくはジカルボキシアニリノ基、NHC₆H₄SO₃H基またはNHCH₂SO₃H基である。

【0019】R¹、R²、R³およびR⁴は、有利に独立にH原子、C₁~C₄-アルキル基およびOHによって置換されたC₁~C₄-アルキル基から選択されたものである。

【0020】R⁷、R⁸およびR⁹は、有利に独立にH原子、C₁~C₆-アルキル基、置換C₁~C₆-アルキル基、C₃~C₄-アルケニル基、フェニル基、置換フェニル基、(CH₂)₁~(CH₂)₄-フェニル基、置換(CH₂)₁~(CH₂)₄-フェニル基、特にH原子、アリル基、C₁~C₄-アルキル基、ベンジル基、ヒドロキシC₁~C₄-アルキル基、殊にH原子、メチル基、エチル基

および2-ヒドロキシエチル基から選択されたものである。R⁷、R⁸およびR⁹上の場合による置換基は、有利に独立に-OH基、-SO₃H基および-COOH基、殊に-OH基から選択されたものである。R⁸およびR⁹が結合される窒素原子と一緒に5員または6員の環を形成する場合には、これらのR⁸およびR⁹は、有利にモルホリン基、ピペラジン基またはピペリジン基を形成する。

【0021】2価の有機結合基Lの同一性は、臨界的でなく、この場合には、この同一性は、化合物の能力に干渉されない。Lによって表わされた2価の有機結合基の4例として、次のものを挙げることができる：

(a) 2価の脂肪族基、有利に2~6個の炭素原子を有するもの、例えばエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、α、β-ジメチルエチレン基およびヘキサメチレン基；

(b) 少なくとも1個の末端結合が、例えばベンジレン-C₆H₄-CH₂-またはキシリレン-CH₂-C₆H₄-CH₂-基の場合と同様に脂肪族炭素原子を介している2価の芳香族単素環式基；

(c) 例えば、ベンゼン、ナフタリン、アントラキノンまたはフルオレン系列、例えば1, 3-もしくは1, 4-フェニレン、3-スルホ-1, 4-フェニレン、4-スルホ-1, 3-フェニレン、2-カルボキシ-1, 4-フェニレン、4-カルボキシ-1, 3-フェニレン、2-メトキシ-1, 4-フェニレン、2-ニトロ-1, 4-フェニレン、4-メトキシ-1, 3-フェニレン、4-ニトロ-1, 3-フェニレン、2-クロロ-1, 4-フェニレン、3, 7-ジスルホ-1, 5-ナフチレンの2価の単素環式芳香族基または融合された多環式芳香族基；

(d) 直接結合によって一緒に結合されるか、または単素環または複素環を形成させることができる1個の原子または原子鎖によって一緒に結合される2個のフェニル核またはナフタレン核の炭素原子に、末端結合が結合されている2価の基。前記タイプの中、例として、ジフェニル、ジフェニルオキシド、ジフェニルアミン、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホン、ジフェニルメタン、ジフェニルケトン、ジフェニルエタン、ジフェニルエチレン、アゾベンゼン、ジフェニルオキサジアゾール、ベンズアニリド、ジフェニル尿素、1, 2-ビス(フェニルカルバモイル)エチレン、1, 4-ビス(フェニルカルバモイル)ブタジエン、1, 2-ビス(フェニルカルバモイル)エタン、1, 3-ビス(フェニルカルバモイル)プロパン、2, 4-ジアニリノース-トリアジンから誘導された2価の基を挙げるができる。

【0022】(e) 上記の例えば、フェニル核またはナフタリン核中の置換基としてのCOOH、メチル、ニトロおよび/またはスルホン酸および/または塩素原子を

含有する核置換された誘導体。

【0023】また、基 NR^2LNR^3 は、環中の2個の空素原子がXによって表わされた基に結合されているようなピペラジノ基であることができる。

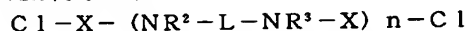
【0024】本発明は、式(1)の化合物に関するだけでなく、該化合物の塩、特にアルカリ金属、アンモニアまたは置換アミン、殊に室温で揮発性であるアンモニアおよび置換アミンとの塩にも関する。また、上記の式(3)および(4)は、中性の形で表わされるけれども、特に式(1)の化合物が両性イオンの形である場合には、本発明は、式(3)および(4)の四級塩をも包含する。

【0025】本発明のもう1つの態様によれば、

(1) 式： ArNH_2 および $\text{Ar}'\text{NH}_2$ のアミンを HN O_2 のようなジアゾ化剤で、冷時に、有利に 5°C 以下でジアゾ化し、相応するジアゾニウム塩を生じ；

(11) ArNH_2 から形成されたジアゾニウム塩を式： $\text{H}-\text{J}-\text{NR}'\text{H}$ のアミンとカップリングし、 $\text{Ar}'\text{NH}_2$ から形成されたジアゾニウム塩を式： $\text{H}-\text{J}'-\text{NR}'\text{H}$ のアミンとカップリングし、モノアゾアミンを生じ；

(111) 工程(11)のモノアゾアミンを順次にかまたは同時に式：



【式中、 Ar 、 Ar' 、 X 、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 、 J 、 J' 、 L および n は、別記しない限り、上記に定義したものと同一のものである】で示される化合物と反応させることにより式(1)の化合物を製造する方法が得られる。

【0026】また、工程(111)は継続させることができるが、しかし上記Xの定義において、置換基Zの代わりにClが存在し、工程(111)の生成物は、式ZH(但し、Zは前記のものを表わす)の化合物と反応され、式(1)の化合物を生じる。

【0027】式(1)の化合物の製造に使用することができる、式： ArNH_2 および $\text{Ar}'\text{NH}_2$ のアミンの例として、2-アミノイソフタル酸、4-アミノイソフタル酸、5-アミノイソフタル酸、3-アミノフタル酸、4-アミノフタル酸、2-アミノテレフタル酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、アントラニル酸、4-スルホアントラニル酸、5-スルホアントラニル酸、2-アミノ-4-クロロ安息香酸、2-アミノ-5-クロロ安息香酸、3-アミノ-4-クロロ安息香酸、5-アミノ-2-クロロ安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、2-アミノ-5-プロモ安息香酸、2-n-ブトキシ-4-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-フルオロ安息香酸、3-アミノ-5-ヒドロキシ安息香酸、3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-アミノ-2-ヒドロキシ安息香酸、2-アミノ-6-ヒドロキシ安息香酸、2-アミノ-4-ニトロ安息香酸、3-アミノ-5-ニトロ安息

香酸、2-ニトロ-3-アミノ安息香酸、2-ニトロ-5-アミノ安息香酸、3-ニトロ-4-アミノ安息香酸、3-アセチルアミノ-5-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、5-アミノ-2-ナフトエ酸、8-アミノ-2-ナフトエ酸が挙げられる。

【0028】式(1)の化合物は、インキジェット印刷、特に熱インキジェット印刷に使用されるインキ、殊に水性インキの製造に殊に有用である。このインキは、公知の処方により製造することができる。

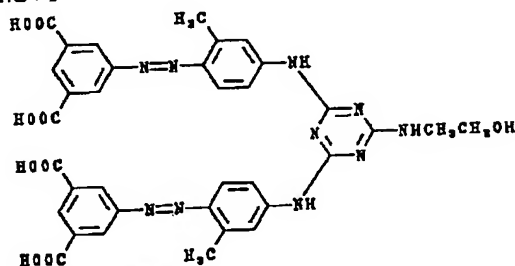
【0029】

【実施例】更に、本発明を次の例につき詳説するが、この例中、全ての「部」および「%」は、別記しない限り、重量に対するものである。

【0030】例1

【0031】

【化7】



【0032】の製造

5-アミノイソフタル酸(36.2g)を水(1リットル)中で攪拌し、pHを2N水酸化ナトリウムの添加によって8~9に調節した。亜硝酸ナトリウム(14g)を添加し、この溶液を濃塩酸(60ml)と水(500ml)との混合物に0~10℃で添加した。0~10℃で1時間の後、過剰の亜硝酸を少量のスルファミン酸の添加によって除去し、ジアゾ懸濁液を生じた。

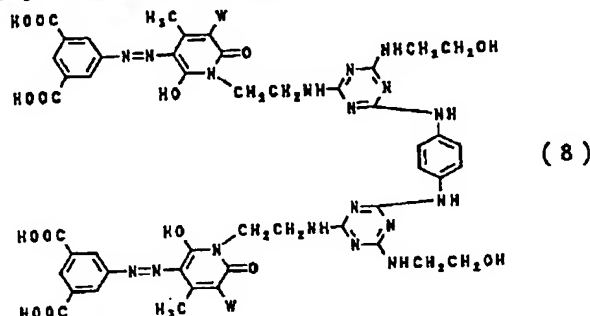
【0033】m-トルイジン(211.4g)を水(500ml)に添加し、濃塩酸(25ml)を添加した。この溶液を0~10℃で上記懸濁液に半時間に亘って添加した。pHを4.7%の水酸化ナトリウム溶液の添加によって4.0に調節し、混合物を0~10℃で18時間攪拌した。pHを4.7%の水酸化ナトリウム溶液の添加によって8.0に調節し、スクリーニングし、次いで60℃に昇温させた。この混合物を徐々に濃塩酸でpH4.0の酸性にし、生成物を濾過し、水で洗浄し、かつ乾燥し、モノアゾ化合物を生じた。

【0034】上記のモノアゾ化合物8.87g(1当量)を水(500ml)に添加し、pHを4.7%の水酸化ナトリウム溶液の添加によって8.0に調節した。この混合物を0~10℃に冷却し、アセトン(50ml)

中の塩化シアヌル(4.61g、1当量)の溶液を、7～8のpHおよび0～10℃の温度の維持下に添加した。半時間後、pH8.0で水(500ml)中の上記モノアゾ化合物(8.87g)の1当量の他の溶液を添加し、反応混合物を45℃に昇温させ、かつこの温度で4時間7～8のpH値の維持下に撹拌した。

【0035】次に、2-アミノエタノール(10g)を添加し、この混合物を80℃に加熱した。80℃で2時間の撹拌の後、pHを7.0に調節し、かつ塩化ナトリウムを使用して塩含量を20%にした。生成物を濾過し、かつ飽和食塩水で洗浄した。

【0036】上記生成物を水(1リットル)に溶解し、この溶液を2N塩酸に添加し、目的生成物を遊離酸の形で沈殿させた。この目的生成物を濾過し、洗浄し、かつ水(200ml)に添加した。pHを濃厚な水酸化アン*



【0040】5-アミノイソフタル酸(9.05g)を水(150ml)中で撹拌し、pHを2N水酸化ナトリウムの添加によって8～9に調節した。2N亜硝酸ナトリウム(25ml)を添加し、この溶液を濃塩酸(25ml)と水(200ml)との混合物に0～5℃で添加した。2時間の後、過剰の亜硝酸を少量のスルファミン酸の添加によって除去し、ジアゾニウム塩を生じた。

【0041】1-(2-アミノエチル)-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オン(8.4g)、水(300ml)、酢酸ナトリウム(12.5g)および2N水酸化ナトリウム(40ml)の混合物を0～5℃で撹拌し、ジアゾニウム塩の上記溶液を0～5℃で添加した。この混合物を0～5℃で18時間撹拌した。この混合物を濾過し、水で洗浄し、かつ乾燥し、アゾピリドン化合物20.5gを生じた。

【0042】上記のアゾピリドン化合物18.0gを水(300ml)中で撹拌し、かつ0～5℃に冷却した。アセトン(100ml)中の塩化シアヌル(10g、1当量)の溶液を、2N水酸化ナトリウムの添加による7～8のpHの維持下に0～5℃で添加した。3時間後、温度を20～25℃に昇温させ、7～8のpH値の維持下にアセトン(25ml)中の1,4-フェニレンジアミン(2.16g、1/2当量)の溶液を添加した。この混合物を20～25℃で18時間7～8のpH値の維持下に撹拌した。

*モニウムで9.0に調節し、この溶液を透析し、クロリドイオンを除去し、スクリーニングし、かつ蒸発させ、目的生成物のアンモニウム塩を生じた。収量=10g。

【0037】水/ジエチレングリコール(92.5/7.5)中に溶解することによってインキにし、かつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、目的化合物のアンモニウム塩は、優れた耐水堅牢度および良好な耐光堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。同じ水/ジエチレングリコール混合物を以下の例中に記載のインキの場合の溶剤として使用した。

【0038】例2

WがH原子である式(8)の化合物の製造

【0039】

【化8】

【0043】次に、この混合物を濃塩酸でpH5の酸性にし、濾過し、洗浄し、かつ乾燥し、ビス(モノクロロトリアジン)中間体化合物24.6gを生じた。

【0044】ビス(モノクロロトリアジン)中間体化合物11.46gを水(150ml)中で撹拌し、2-アミノエタノール(9.2g)を添加した。この混合物を65℃に加熱し、かつ65～70℃で12時間撹拌した。次に、この混合物をpH5の酸性にし、塩化ナトリウム(30g)を添加し、生成物を濾別した。

【0045】次に、この生成物を水(150ml)に添加し、pHを水酸化ナトリウム溶液で9.0に調節した。この溶液を濃塩酸(20ml)と水(200ml)との混合物に添加し、目的生成物を遊離酸の形で沈殿させた。

【0046】目的生成物を濾別し、かつ水(250ml)への添加および濃厚水酸化アンモニウムの添加による9.0へのpHの調節によってアンモニウム塩に変換した。

【0047】この溶液を透析し、クロリドイオンを除去し、スクリーニングし、かつ蒸発させ、目的化合物のアンモニウム塩を生じた。収量=8.0g。

【0048】インキにし、かつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、目的化合物のアンモニウム塩は、優れた耐水堅牢度および良好な耐光堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0049】例3

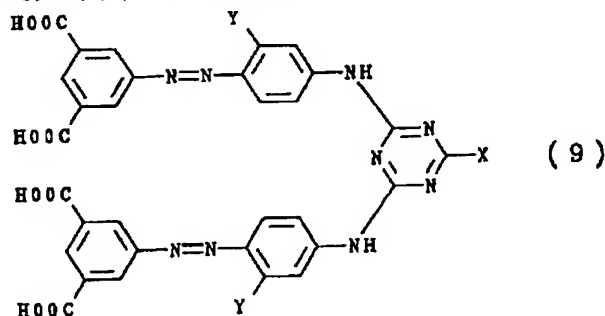
WがCN基である式(8)の化合物の製造

例2で使用した1-(2-アミノエチル)-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オン8.4gの代わりに1-(2-アミノエチル)-3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オン8.95gを使用した。目的化合物のアモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0050】例4

WがCONH₂基である式(8)の化合物の製造

例2で使用した1-(2-アミノエチル)-6-ヒドロ*



【0053】例1で使用した2-アミノエタノール10gの代わりにジエタノールアミン17.2gを使用した。目的化合物のアモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0054】例6

XがモルホリノでありかつYがCH₃である式(9)の化合物の製造

例1で使用した2-アミノエタノール10gの代わりにモルホリノ14.3gを使用した。目的化合物のアモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0055】例7

XがOH基でありかつYがCH₃である式(9)の化合物の製造

例1で使用した2-アミノエタノール10gの代わりに水酸化ナトリウム6.5gを使用した。目的化合物のアモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0056】例8

XがNHCH₂CH₂OH基でありかつYがH原子である式(9)の化合物の製造

5-アミノイソフタル酸(36.2g)を例1の場合と同様にジアゾ化した。

*キシ-4-メチルピリド-2-オン8.4gの代わりに1-(2-アミノエチル)-3-カルボンアミド-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オン10.55gを使用した。目的化合物のアモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0051】例5

XがN(C₂H₅OH)₂でありかつYがCH₃である式

10 (9)の化合物の製造

【0052】

【化9】

【0057】アニリンω-メタンスルホネート(70g)を水(400ml)に添加し、溶解した。この溶液を0~10℃およびpH7で上記ジアゾ懸濁液に添加した。次に、この混合物を20℃で18時間攪拌した。

30 【0058】生成物を塩化ナトリウムを使用して20%の塩含量にし、2時間攪拌し、濃塩酸でpH4の酸性にし、次いで濾過した。

【0059】ペースト状物を水(2リットル)と水酸化ナトリウム(80g)との混合物に添加し、かつ70~80℃で3時間加熱した。この混合物を20℃に冷却し、塩化ナトリウムを使用して20%の塩含量にし、かつ濃塩酸を使用してpH3の酸性にした。生成物を濾過し、かつ乾燥し、モノアゾ化合物を生じた。

40 【0060】上記モノアゾ化合物7.62g(1当量)を水(500ml)に添加し、pHを2N水酸化ナトリウムの添加によって8に調節した。この混合物を0~10℃に冷却し、アセトン(50ml)中の塩化シアヌル(50g; 1当量)の溶液をpH7および温度0~10℃の維持下に添加した。1時間後、pH8.0で水(500ml)中の上記モノアゾ化合物(7.62g)1当量の他の溶液を添加し、反応混合物を30℃に昇温させ、かつ25~30℃で18時間攪拌した。pHを濃塩酸で5.0に調節し、生成物を濾過した。

50 【0061】この生成物を水(500ml)中に懸濁させ、2-アミノエタノール(10g)を添加し、混合物を80℃に加熱した。80℃で4時間の攪拌の後、生成物を塩化アンモニウムで30%の塩含量にし、この混合

物を20℃に冷却した。生成物を濾過し、かつ飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

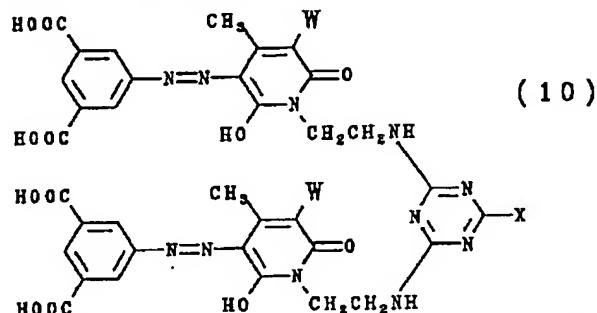
【0062】上記生成物を濃厚な水酸化アンモニウム溶液の添加によって水(400ml)中に溶解し、この溶液を水(200g)と、濃塩酸(30g)との混合物に添加し、目的化合物を遊離酸の形で沈殿させた。この目的化合物を濾過し、洗浄し、かつ水(200ml)に添加した。pHを濃厚な水酸化アンモニウム溶液で9.0に調節し、この溶液を透析し、クロリドイオンを除去し、スクリーニングし、かつ蒸発させた。

【0063】目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0064】例9

XがN(C₂H₄OH)₂基でありかつYがH原子である式(9)の化合物の製造

例8で使用した2-アミノエタノール10gの代わりに*



【0068】5-アミノイソフタル酸をジアゾ化し、かつ例2の場合と同様に1-(2-アミノエチル)-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オン上にカップリングした。次に、この化合物を例2の場合と同様に塩化シアヌル1当量と縮合させた。次に、他の1当量のモノアゾ化合物を添加し、温度を45℃に昇温させ、pHを4時間7~8に維持した。

【0069】次に、2-アミノエタノール(5g)を添加し、この混合物を65~70℃で6時間加熱した。

【0070】反応混合物を20℃に冷却し、pHを濃塩酸で5に調節した。この生成物を濾過し、水(150ml)中に再懸濁させ、pHを水酸化ナトリウム溶液で9.0に調節した。この溶液を水(200ml)と濃塩酸(20ml)との混合物に添加し、目的化合物を遊離酸の形で沈殿させた。

【0071】この目的化合物を濾別し、かつ水(250ml)への添加および濃厚な水酸化アンモニウムの添加による9.0へのpHの調節によってアンモニウム塩に変換した。

【0072】この溶液を透析し、クロリドイオンを除去し、スクリーニングし、かつ蒸発させた。

【0073】インキにしかつ熱インキジェット印刷機を

*ジエタノールアミン15.75gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0065】例10

Xがモルホリノ基でありかつYがH原子である式(9)の化合物の製造

例8で使用した2-アミノエタノール10gの代わりにモルホリノ14.3gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0066】例11

WがH原子でありかつXがNHCH₂CH₂OHである式(10)の化合物の製造

【0067】

【化10】

使用して平らな紙上に印刷した場合には、この溶液は、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0074】例12

XがN(CH₃)C₂H₄OHでありかつYがH原子である式(9)の化合物の製造

例8で使用した2-アミノエタノール10gの代わりに2-(メチルアミノ)エタノール12.3gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0075】例13

XがN(C₂H₅)C₂H₄OHでありかつYがH原子である式(9)の化合物の製造

例8で使用した2-アミノエタノール10gの代わりに2-(エチルアミノ)エタノール14.6gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0076】例14

XがNH, nC₄H₉でありかつYがH原子である式

(9) の化合物の製造

例8で使用した2-アミノエタノール10gの代わりにn-ブチルアミン12gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0077】例15

Xが $\text{NH}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$ でありかつYがH原子である式(9)の化合物の製造

例8で使用した2-アミノエタノール10gの代わりにn-ヘキシルアミン16.6gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0078】例16

Xが $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ でありかつYがH原子である式(9)の化合物の製造

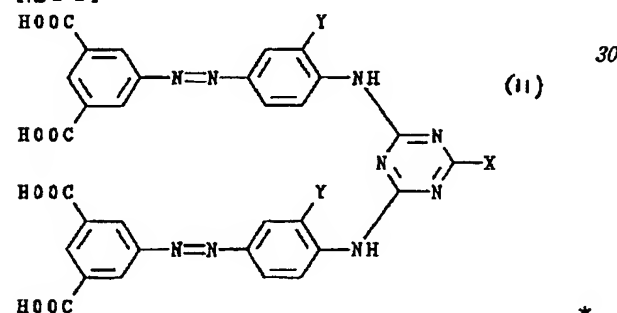
例8で使用した2-アミノエタノール10gの代わりに6-アミノ-1-ヘキサノール19.2gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0079】例17

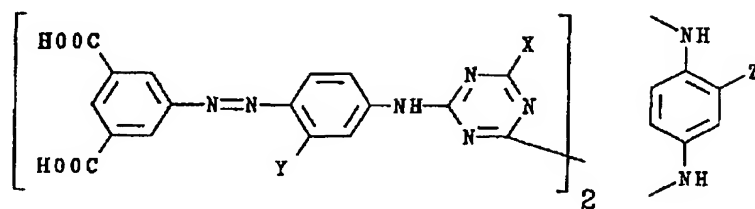
Xが $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基でありかつYが OCH_3 である式(11)の化合物の製造

【0080】

【化11】



*



(12)

【0085】ジアゾ化された5-アミノイソフタル酸をm-トルイジンとカップリングすることによって得られたモノアゾ化合物を例1の場合と同様にして製造した。

50

このモノアゾ化合物22.4gを水(450ml)に添加し、pHを4.7%の水酸化ナトリウム溶液の添加によって8.0に調節した。この化合物を0~10℃に冷却

*【0081】例8で使用したアニリンω-メタンスルホネート70gの代わりにo-アニジジンω-メタンスルホネート81.2gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、著しく良好な耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0082】例18

Xがモルホリノ基でありかつYが OCH_3 である式(11)の化合物の製造

例17で使用した2-アミノエタノール10gの代わりにモルホリン14.3gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、良好な耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0083】例19

Xが $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基であり、Yが OCH_3 基であり、かつZがH原子である式(12)の化合物の製造

【0084】

【化12】

し、アセトン（150ml）中の塩化シアヌル（15g）の溶液をpH7~8および温度0~10℃の維持下に添加した。3時間の後、アセトン（30ml）中のp-フェニレンジアミン（3.24g）の溶液を添加し、反応混合物を25℃およびpH7~8で18時間攪拌した。反応混合物を2N塩酸でpH5の酸性にし、生成物を濾別し、かつ吸引乾燥した。

【0086】この生成物を水（750ml）に添加し、2-アミノエタノール（27.6g）を添加した。温度を65℃に昇温させ、かつ65~75℃で6時間攪拌した。20℃への冷却後、この反応生成物を濃塩酸でpH5の酸性にし、目的生成物を濾別した。この目的生成物を水（40ml）に添加し、pHを濃厚な水酸化アンモニウムで9.0に調節し、この溶液を透析し、クロリドイオンを除去し、スクリーニングし、かつ蒸発させた。アンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

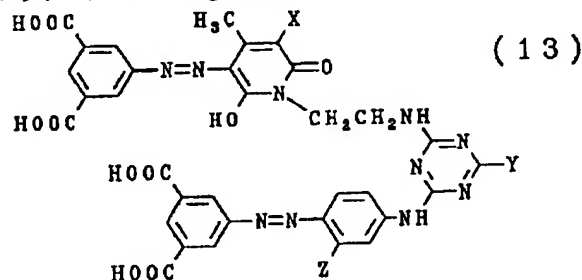
【0087】例20

XがN(C₂H₄OH)₂基であり、YがCH₃基であり、かつZがH原子である式(12)の化合物の製造
例19で使用した2-アミノエタノール27.6gの代わりにジエタノールアミン47.5gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0088】例21

Xがモルホリノ基であり、YがCH₃基であり、かつZがH原子である式(12)の化合物の製造

例19で使用した2-アミノエタノール27.6gの代*



【0093】例1の場合と同様にしてジアゾ化された5-アミノイソフタル酸を1-(2-アミノエチル)-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オンとカップリングすることによって得られたモノアゾ染料10.8gを水（1リットル）中で攪拌し、pH値を8.0に調節した。このモノアゾ染料を0~5℃に冷却し、アセトン（100ml）中の塩化シアヌル（5.5g）の溶液を温度0~5℃で2N水酸化ナトリウムの添加によるpH7~8の維持下に添加した。3時間の後、例1の場合と同様にして得られた5-アミノイソフタル酸とm-トル

*わりにモルホリン39.4gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0089】例22

XがNHCH₂CH₂OH基であり、YおよびZがH原子である式(12)の化合物の製造
例19で使用したモノアゾ化合物22.4gの代わりに、例8の場合の製造と同様にジアゾ化された5-アミノイソフタル酸をアニリンω-メタンスルホネートとカップリングし、引続きω-メタンスルホネート基を除去することによって得られたモノアゾ化合物21.4gを使用した。インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、この化合物は、著しく良好な耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0090】例23

XがN(C₂H₄OH)₂基であり、かつYおよびZがH原子である式(12)の化合物の製造
例22で使用した2-アミノエタノール27.6gの代わりにジエタノールアミン47.5gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、良好な耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

【0091】例24

XがH原子であり、YがNHCH₂CH₂OH基であり、かつZがCH₃基である式(13)の化合物の製造

【0092】

【化13】

イジンとのカップリングによって製造されたモノアゾ染料9gを添加し、この混合物を40~45℃に昇温させた。この混合物をこの温度で4時間pH7の維持下に攪拌した。次いで、エタノールアミン（20g）を添加し、温度を80℃に昇温させ、この温度で2時間攪拌した。20℃への冷却後、この混合物を濃塩酸でpH5の酸性にし、生成物を濾別し、かつバディン乾燥した。この生成物を水（400ml）に添加し、pHを濃厚な水酸化アンモニウムの添加によって9に調節した。この溶液を透析し、クロリドイオンを除去し、スクリーニン

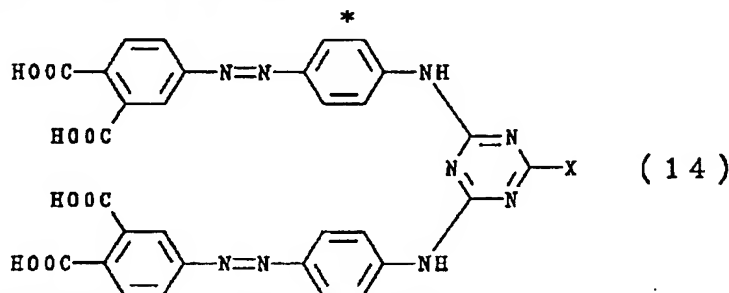
グし、かつ蒸発させ、目的生成物のアンモニウム塩を生じた。インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、アンモニウム塩は、著しく良好な耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相を生じた。

*【0094】例25

Xがモルホリノ基である式(14)の化合物の製造

【0095】

【化14】



【0096】例10で使用した2-アミノイソフタル酸の代わりに等量の4-アミノフタル酸を使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、著しく良好な耐水堅牢度を有する明るい黄色の色相※

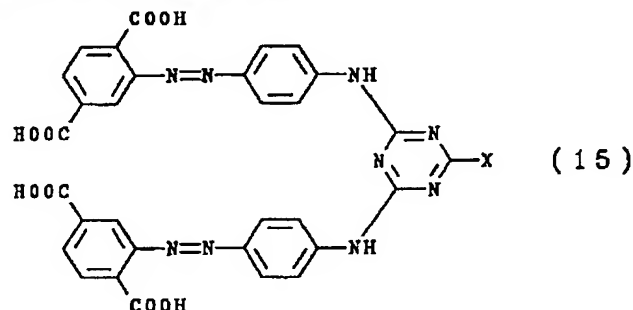
※を生じた。

【0097】例26

Xがモルホリノ基である式(15)の化合物の製造

【0098】

【化15】



【0099】例10で使用した2-アミノイソフタル酸の代わりに等量の2-アミノテレフタル酸を使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、著しく良好な耐水堅牢度を有する明るい黄色の色★

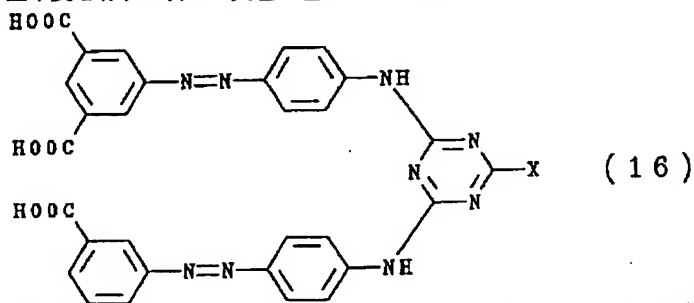
★相を生じた。

30 【0100】例27

Xがモルホリノ基である式(16)の化合物の製造

【0101】

【化16】



【0102】3-アミノ安息香酸(13.7g)を水(250ml)中で攪拌し、pH値を水酸化ナトリウム溶液の添加によって8.0に調節した。亜硝酸ナトリウム(6.9g)を添加し、この溶液を濃塩酸(20ml)と水(100ml)との混合物に0~10℃で添加した。0~10℃で1時間の後、過剰の亜硝酸を少量のスルファミン酸の添加によって除去した。

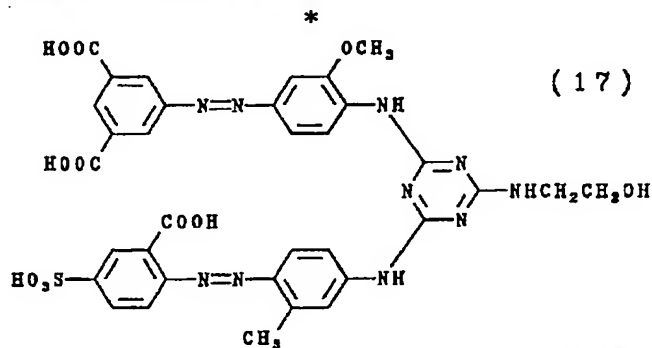
g)を水(150ml)に添加し、溶解した。この溶液を0~10℃およびpH7で上記ジアゾ溶液に添加した。この混合物を20℃で18時間攪拌した。生成物を塩化ナトリウムを使用して20%の塩含量にし、1時間攪拌し、濃塩酸でpH4の酸性にし、次いで濾過した。

【0104】ペースト状物を水(700ml)と水酸化ナトリウム(40g)との混合物に添加し、かつ70~80℃で3時間加熱した。この混合物を20℃に冷却

【0103】アニリンω-メタンスルホネート(21 50

し、塩化ナトリウムを使用して20%の塩含量にし、かつ濃塩酸を使用してpH3の酸性にした。生成物を濾過し、かつ乾燥し、モノアゾ化合物(A)を生じた。

【0105】5-アミノイソフタル酸を例8の場合と同様にジアゾ化し、かつアニリンω-メタンスルホネート上でカップリングした。次に、この化合物を水酸化ナトリウム水溶液と一緒に加熱し、例8の場合と同様にω-メタンスルホネート基を除去し、この生成物7.62g(1当量)を例8の記載と同様にして塩化シアヌルと縮合させた。1時間後、水(500ml)中の上記モノアゾ化合物(A)6.5g(1当量)を添加した。pHを8に調節し、反応混合物を25~30℃で18時間撹拌した。pHを濃塩酸で5.0に調節し、生成物を濾過した。



【0110】2-アミノ-5-スルホ安息香酸(21.7g)を水(300ml)と濃塩酸(30ml)との混合物に添加し、この混合物を0~10℃に冷却した。水(50ml)中の亜硝酸ナトリウム(7.0g)の溶液を滴加し、この混合物を0~10℃で1時間撹拌した。僅かに過剰の亜硝酸をスルファミン酸と一緒に除去し、次いでこの混合物を水(200ml)中のm-トルイジン(10.7g)および濃塩酸(12.5ml)の溶液に0~10℃で徐々に添加した。pHを4.0に調節し、この混合物を0~10℃で18時間撹拌した。モノアゾ化合物を濾過し、かつ乾燥した。

【0111】例17の場合と同様にして得られた5-アミノイソフタル酸およびo-アニジンから製造されたモノアゾ化合物6.3gを水(500ml)に添加し、pHを4.7%の水酸化ナトリウム溶液の添加によって8.0に調節した。この混合物を0~10℃に冷却し、アセトン(50ml)中の塩化シアヌル(3.69g)の溶液をpH7~8および温度0~10℃の維持下に添加した。30分後、水(500ml)中の2-アミノ-5-スルホ安息香酸およびm-トルイジンから上記のようにして得られたモノアゾ化合物6.7gをpH8.0で添加し、この反応混合物を40℃に昇温させ、かつこの温度でpH7~8の維持下に4時間撹拌した。

【0112】次に、2-アミノエタノール(8g)を添加し、混合物を80℃に加熱した。80℃で4時間の撹拌の後、pHを7.0に調節し、かつ塩化ナトリウムを

*【0106】生成物を水(500g)に添加し、モルホリン(14.3g)を添加し、混合物を80℃に昇温させた。80℃で4時間の撹拌の後、この混合物を塩化アンモニウムで30%の塩含量にし、次いで20℃に冷却し、かつ濾過した。

【0107】アンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、著しく良好な耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0108】例28

式(17)の化合物の製造

【0109】

【化17】

使用して20%の塩含量にした。生成物を濾過し、かつ飽和食塩水で洗浄した。

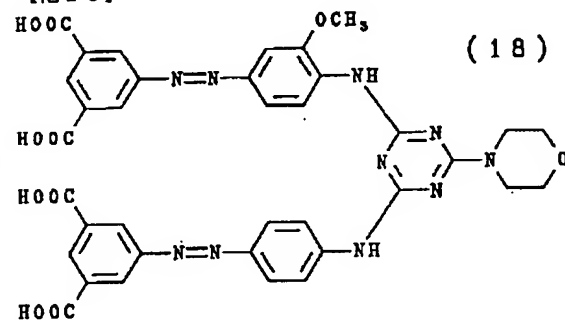
【0113】この生成物を例1の場合と同様にアンモニウム塩に変換し、透析し、スクリーニングし、かつ蒸発させた。インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、アンモニウム塩は、高い耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0114】例29

式(18)の化合物の製造

【0115】

【化18】



【0116】例28で使用した2-アミノ-5-スルホ安息香酸およびm-トルイジンから誘導されたモノアゾ化合物6.7gの代わりに、例8で得られたような5-アミノイソフタル酸およびアニリンからのモノアゾ化合物5.7gを使用し、2-アミノエタノール8gの代わ

りに、モルホリン11gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、著しく良好な耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0117】例30

Xがモルホリノ基であり、YがH原子であり、かつZがCO₂Hである式(12)の化合物の製造

例22で使用したp-フェニレンジアミン3.24gの代わりに、2,5-ジアミノ安息香酸4.6gを使用し、かつ2-アミノエタノール27.6gの代わりにモ

ルホリン39.3gを使用した。目的化合物のアンモニウム塩は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、高い耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

【0118】例31

例1で使用した2-アミノエタノール10gの代わりに4-(アミノメチル)安息香酸10gを使用した。アンモニウム塩としての生成物は、インキにしかつ熱インキジェット印刷機を使用して平らな紙上に印刷した場合には、優れた耐水堅牢度を有する黄色の色相を生じた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 251/54		7019-4C		
401/12		8829-4C		
401/14		8829-4C		
403/12		8829-4C		
403/14		8829-4C		
C 0 9 B 33/12		7306-4H		
(72)発明者 ロナルド ワインフオード ケニオン				
イギリス国 マンチエスター フェイルズ				
ワース レスター ロード 57				